

THERMOSETTING RESIN MOLDING MATERIAL AND MOLDED PRODUCT USING THE SAME

Patent number: JP2001106831  
Publication date: 2001-04-17  
Inventor: SUZUKI TAKAYUKI; FUJII SHUNSUKE  
Applicant: SUMITOMO BAKELITE CO LTD  
Classification:  
- international: C08L9/02; C08J5/00; C08K3/04; C08L61/10; C08L101/00;  
H01B1/18; H01M8/02  
- european:  
Application number: JP19990286528 19991007  
Priority number(s):

Abstract of JP2001106831

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a thermosetting resin molding material having good moldability and excellent conductivity and mechanical properties and, more particularly, to provide a molded product, such as a fuel cell separator, excellent in strength because of the good moldability of the starting material. SOLUTION: Provided is a thermosetting resin molding material containing, based on the entire weight of the material, 10-35 wt.% thermosetting resin, 50-85 wt.% graphite, and 1-15 wt.% acrylonitrile/butadiene rubber.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-106831

(P2001-106831A)

(43) 公開日 平成13年4月17日 (2001.4.17)

(51) IntCl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テームコード(参考)
C 0 8 L 9/02		C 0 8 L 9/02	4 F 0 7 1
C 0 8 J 5/00	C E Q	C 0 8 J 5/00	C E Q 4 J 0 0 2
C 0 8 K 3/04		C 0 8 K 3/04	5 G 3 0 1
C 0 8 L 61/10		C 0 8 L 61/10	5 H 0 2 6
101/00		101/00	

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 4 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平11-286528

(22) 出願日 平成11年10月7日 (1999.10.7)

(71) 出願人 000002141

住友ベークライト株式会社

東京都品川区東品川2丁目5番8号

(72) 発明者 鈴木 孝之

東京都品川区東品川2丁目5番8号 住友  
ベークライト株式会社内

(72) 発明者 藤井 俊介

東京都品川区東品川2丁目5番8号 住友  
ベークライト株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 熱硬化性樹脂成形材料及びそれを用いた成形体

(57) 【要約】

【課題】 本発明は、良好な成形を有し、導電性及び機械的強度に優れた熱硬化性樹脂成形材料を提供することを目的とするものである。更に詳しくは、導電性に優れ、成形性が良好であることにより強度に優れた燃料電池セパレーター等の成形品を提供することを目的とするものである。

【解決手段】 成形材料全体に対して、熱硬化性樹脂10～35重量%、黒鉛50～85重量%及びアクリロニトリルブタジエンゴム1～15重量%を含有してなることを特徴とする熱硬化性樹脂成形材料。

# 【特許請求の範囲】

【請求項1】 成形材料全体に対して、熱硬化性樹脂10～35重量%、黒鉛50～85重量%及びアクリロニトリルブタジエンゴム1～15重量%を含有してなることを特徴とする熱硬化性樹脂成形材料。

【請求項2】 アクリロニトリルブタジエンゴムが部分架橋型アクリロニトリルブタジエンゴムまたはカルボキシル変性アクリロニトリルブタジエンゴムであり、結合アクリロニトリル量が30～45モル%であることを特徴とする請求項1記載の熱硬化性樹脂成形材料。

【請求項3】 熱硬化性樹脂がレゾール型フェノール樹脂である請求項1又は2記載の熱硬化性樹脂成形材料。

【請求項4】 燃料電池セパレーター用である請求項1、2又は3記載の熱硬化性樹脂成形材料。

【請求項5】 請求項1、2又は3記載の成形材料を成形してなり、成形体の厚みが0.5～5.0mmであることを特徴とする導電性成形体。

## 【発明の詳細な説明】

### 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、黒鉛とアクリロニトリルブタジエンゴムとを熱硬化性樹脂に混合することにより、良好な成形性を有し、機械的強度に優れた高導電性の熱硬化性樹脂成形材料及びその成形体に関するものであり、この成形体は水素、アルコール等を燃料とする燃料電池のセパレーター等に好適なものである。

### 【0002】

【従来の技術】燃料電池は通常いくつかの単位電池を直列に接続して使用される。各電池間は電解液、ガス等に対して不通気性のセパレーターで仕切られている。セパレーターは電気に対しては高導電性であることが必要である。従来この種の材料としては黒鉛粉末に熱硬化性樹脂等の結合剤を加え、混練、成形、焼成し、さらに不通気性、電導性を向上させるため前記結合剤を含浸し、焼成したあと、切削加工して必要とする形状を得ていた。この方法は焼成しているため耐熱性が良好である利点があるが、焼成によって気孔が生ずるため、通常は液状の熱硬化性樹脂を含浸する工程が必要となり、また切削加工工程が必須条件でありコスト高になる欠点がある。

【0003】更に黒鉛粉末と熱硬化性樹脂を用いて成形したままで製品とする方法も提案されている（特公昭64-340号公報）。熱硬化性樹脂自体は電導性でないため、この成形体の電導性を高めるためには前記公報に記載されているように黒鉛粉末の添加量を増やす必要とともに樹脂の粘度と黒鉛粉末の粒度を調整する必要があるが、これだけでは実際の燃料電池のセパレーターのような複雑な形状をした成形品や大型で薄肉の成形品等を製造する場合には強度が低いとろく壊れやすい欠点があった。

### 【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、良好な成形

を有し、導電性及び機械的強度に優れた熱硬化性樹脂成形材料を提供することを目的とするものである。更に詳しくは、導電性に優れ、成形性が良好であることにより強度に優れた燃料電池セパレーター等の成形品を提供することを目的とするものである。具体例として、燃料電池セパレーターでは、導電性を示す体積抵抗率が $10^{-3} \sim 10^0 \Omega \cdot \text{cm}$ であり、かつ強度を示す曲げ強さが50MPa以上であるものを得ることを目的としている。

### 【0005】

【課題を解決するための手段】本発明に関して、本発明者は上記目的を達成すべく鋭意検討を行った結果、成形材料全体に対して、熱硬化性樹脂10～35重量%、黒鉛50～85重量%及びアクリロニトリルブタジエンゴム1～15重量%を含有してなることを特徴とする熱硬化性樹脂成形材料が導電性に優れ、成形性及び強度を両立することを見出し、本発明を完成させるに至った。

【0006】以下、本発明について詳細に説明する。本発明を実施するには、例えば黒鉛とアクリロニトリルブタジエンゴムと熱硬化性樹脂とをボールミルのような混合機械で均一に混合する。または、黒鉛とアクリロニトリルブタジエンゴムと微粉碎した熱硬化性樹脂とをヘンシェルミキサーのような混練機械で均一に混合する。得られた組成物はそのままで高導電性を有しているが、更に均一な導電性を付与する為には熱硬化性樹脂組成物の粒子を一度 $100 \mu\text{m}$ 以下にすることが好ましい。混合物の粒子が $100 \mu\text{m}$ を越えると、導電性にバラツキがあり又高導電性も得られにくい。また、更に加熱ロール等で十分な加圧混練をすることにより、より均一な導電性を得ることができる。

【0007】成形材料中の各成分の割合は、熱硬化性樹脂10～35重量%、黒鉛50～85重量%及びアクリロニトリルブタジエンゴム1～15重量%である。熱硬化性樹脂が10重量%未満であると、流動性が低下するため成形加工性が厳しくなり、35重量%をこえると十分な導電性を得られない。黒鉛が50重量%未満では導電性に乏しく、85重量%を越えると流動性が低下するため成形加工性に難点がある。また、アクリロニトリルブタジエンゴムは1重量%未満でも導電性に影響は無いが成形品としての強度が不十分であり、15重量%を越えると導電性が低下するようになる。アクリロニトリルブタジエンゴムの添加量は、好ましくは3～10重量%である。特に、この範囲では熱硬化性樹脂の添加量が減少しても、アクリロニトリルブタジエンゴムの添加により流動性が向上し、かつ曲げ強さも向上するといった効果が得られる。本発明では体積抵抗率 $10^{-3} \sim 10^0 \Omega \cdot \text{cm}$ の高伝導性と優れた成形性を両立して得るためには、黒鉛とアクリロニトリルブタジエンゴムの配合量が成形材料全体に対して60ないし90重量%の範囲であることが好ましい。

【0008】本発明で使用する黒鉛としては特に限定

されない。例えば鱗片状、塊状、土状等の天然黒鉛や人造黒鉛が使用できる。又、アクリロニトリルブタジエンゴムとしては部分架橋型アクリロニトリルブタジエンゴムまたはカルボキシル変性アクリロニトリルブタジエンゴムが望ましい。これらのアクリロニトリルブタジエンゴムは、熱硬化性樹脂との相溶性が良くいわゆる樹脂の海の中にゴムが島状に分散した海島構造を取ることによって靱性、可とう性に富んだ成形品を得ることが出来る。アクリロニトリルブタジエンゴムの結合アクリロニトリル量が30モル%以下ではアクリロニトリルブタジエンゴム自体の耐熱性が低下し、成形材料中に配合した場合成形品の耐熱性が低下の一因となり、45モル%以上ではアクリロニトリルブタジエンゴム自体の硬さが増し成形材料中に配合した場合可とう性の向上が十分に得られない。

【0009】本発明で使用する熱硬化性樹脂としては、常温で固体であるものが使用できる。例えばフェノール樹脂、エポキシ樹脂、不飽和ポリエステル樹脂等が用いられるが、上記アクリロニトリルブタジエンゴムとの相溶性が最も良いフェノール樹脂が好適であり、成形時にアンモニアが発生せず、成形品中に存在しないという点でレゾール型フェノール樹脂が好ましい。従来、燃料電池セパレータ用としては黒鉛の粒度とレジンの粘度を調整することにより必要な固有抵抗、通気率等の特性を得ていた。しかし、これだけでは実際の燃料電池セパレータのような複雑な形状をした成形品や大型で薄肉の成形品等を製造する場合には強度が低いためろく壊れやすい欠点があった。本発明はこれに特定量のアクリロニトリルブタジエンゴムを添加することにより、可とう性の改善を図り強度の向上を達成し、且つ固有抵抗の低下を抑えると共に熔融時の流動性を維持した材料を開発したものである。

【0010】次に本発明の熱硬化性樹脂成形材料を製造する方法について、その一例を詳しく説明すると、黒鉛とアクリロニトリルブタジエンゴムと微粉碎した熱硬化性樹脂、離型剤とを混合して、100 $\mu$ m以下の粒度に

なるようにボールミル又は微粉碎機で混合粉碎する。この混合粉碎物はこのままで成形加工できるが、更に取り扱いを容易にするため加熱ロール又はヘンシェルミキサー等で混合し成形材料化し破碎する。顆粒状にすることも可能である。加熱ロールで混合する場合、アクリロニトリルブタジエンゴムが配合されることによりロール作業性が格段に良くなるため量産性の向上が可能となる。黒鉛の代わりに導電性、強度を損なわない範囲でカーボンブラック、炭素繊維等の導電性の充填材あるいは一部無機充填材も併用使用できる。

【0011】このようにして得られた樹脂組成物は通常の熱硬化性の成形機で成形でき、例えば金型温度130 $\sim$ 180 $^{\circ}$ C、成形圧力200 $\sim$ 800kg/cm<sup>2</sup>で300 $\times$ 300 $\times$ 2mmの大きさの成形品が容易にできる。

【0012】

【実施例】以下本発明を実施例により詳しく説明する。

【0013】実施例1 $\sim$ 4、比較例1 $\sim$ 2

表1に示したように、黒鉛、アクリロニトリルブタジエンゴムとステアリン酸1%にフェノール樹脂として、ジメチレンエーテル型レゾールフェノール樹脂（数平均分子量700、融点80 $^{\circ}$ C）をヘンシェルミキサーで混合して100 $\mu$ m以下の組成物を得た。これらの組成物を80 $^{\circ}$ Cの加熱ロールで熔融混練後取り出し顆粒状に粉碎して成形材料を得た。これらの成形材料を金型温度170 $^{\circ}$ C、成形圧力200kg/cm<sup>2</sup>、成形時間3分で圧縮成形して成形品を得た。これらの成形品の特性を表1下段に示す。

【0014】（測定方法）体積固有抵抗率は、JIS K 7194により測定した。曲げ強さは、JIS K 7203により測定した。曲げたわみ量は、JIS K 7203により測定した。モノホール流動性は、JIS K 6911により測定した。

【0015】

【表1】

項 目	単位	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	比較例1	比較例2
フェノール樹脂	%	18.0	13.0	18.0	18.0	23.0	18.0
離型剤	%	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
黒鉛 *1)	%	75.0	80.0	0.0	75.0	75.0	80.0
黒鉛 *2)	%	0.0	0.0	75.0	0.0	0.0	0.0
NBR *3)	%	5.0	5.0	5.0	0.0	0.0	0.0
NBR *4)	%	0.0	0.0	0.0	5.0	0.0	0.0
体積固有抵抗	$m\Omega \cdot cm$	20	15	40	20	20	15
曲げ強さ	MPa	75	60	60	70	45	40
曲げたわみ量	mm	0.8	0.7	0.8	0.8	0.3	0.25
モジュールによる流動性	g	40	40	30	40	30	30

【0016】\* \*1) 黒鉛:

人造黒鉛: 平均粒径 $100\mu m$  (篩分)、比表面積 $0.60m^2/g$

\* \*2) 黒鉛:

鱗状黒鉛: 平均粒径 $130\mu m$  (篩分)、比表面積 $1.25m^2/g$

\* \*3) カルボキシル変性アクリロニトリルブタジエンゴム (NBR): JSR (株) 製 PNC-38、結合アクリロニトリル量40モル%

\* 4) 部分架橋型アクリロニトリルブタジエンゴム

(NBR): JSR (株) 製 PNC-25、結合アクリロニトリル量35モル%

【0017】

【発明の効果】以上の説明から明らかなように、本発明の成形材料は、機械的強度に優れた高電導性の熱硬化性樹脂成形材料であり、成形性に優れていることから薄肉の成形体を得ることができる。従って、水素、アルコール等を燃料とする燃料電池のセパレーター等の成形品を容易に製造することが出来るため、工業的な導電性樹脂成形材料として好適である。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.<sup>7</sup>

H01B 1/18

H01M 8/02

識別記号

F I

H01B 1/18

H01M 8/02

テマコード (参考)

B

Fターム(参考) 4F071 AA12 AA41 AA42 AA49 AB03

AH15 BA01 BB01 BB03 BC03

BC12

4J002 AC07W AC10W CC03X CC05X

CD00X CF21X DA026 FD010

FD016 FD116 GQ00

5G301 DA19 DA42 DA55 DD10 DE01

5H026 AA02 BB02 EE06 EE18 HH05